

PCT

WELTOGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C23F 11/14, 11/10, C09K 5/20 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/22190 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07221 | | (81) Bestimmungstaaten: CZ, HU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 29. September 1999 (29.09.99) | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (30) Prioritätsdaten: 198 46 434.7 8. Oktober 1998 (08.10.98) DE | | | |
| (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D- 40589 Düsseldorf (DE). | | | |
| (72) Erfinder: DÜHRING, Egon; Hemstedter Strasse 1c, D-39167 Ixleben (DE); BRINCK, Carmen; Rudolf-Breitscheid-Weg 3a, D-39291 Möser (DE). | | | |
| <p>(54) Titel: ENGINE RUNNING-IN AGENT</p> <p>(54) Bezeichnung: MOTORENEINLAUFMITTEL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a concentrate for producing an engine running-in agent by dilution with water. The main component of said concentrate is a water-soluble, liquid alcohol freezing point depression agent. The concentrate also contains an effective quantity of one or more ammonium salts of one or more carboxylic acids of a group a), the carboxylic acids of said group a) having 5 to 18 C-atoms. The facultative components are triazoles and other carboxylic acids. The invention also relates to the aqueous engine running-in agent obtained by dilution.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Konzentrat zur Herstellung eines Motoreneinlaufmittels durch Verdünnen mit Wasser, das als Hauptkomponente ein wasserlösliches füssigkohlolisches Gefrierpunkterniedrigungsmittel und zusätzlich eine wirksame Menge eines oder mehrerer Ammoniumsalze einer oder mehrerer Carbonsäuren einer Gruppe a) enthält, wobei die Carbonsäuren der Gruppe a) 5 bis 18 C-Atomen aufweisen. Faktulative Komponenten sind Triazole und weitere Carbonsäuren. Das durch Verdünnen erhältliche wäßrige Motoreneinlaufmittel wird ebenfalls beansprucht.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | CA | Canada | LV | Lettland | SZ | Swtiiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Mönaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Grenada | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | MN | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| IJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauritanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Irland | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgistan | NO | Norwegen | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PL | Polen | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LJ | Liechtenstein | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SE | Schweden | | |
| EE | Eesti | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

„Motoreneinlaufmittel“

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Einlaufmittel für Verbrennungsmotoren sowie ein Konzentrat, aus dem durch Verdünnen mit Wasser das wäßrige Motoreneinlaufmittel erhalten werden kann.

Verbrennungsmotoren wie beispielsweise Benzinmotoren (Otto-Motoren, Wankelmotoren) oder Diesel-Motoren werden nach ihrer Herstellung in der Regel auf Prüfständen einlaufen lassen, bevor sie zur Endmontage freigegeben werden. Durch das Einlaufen wird die Funktionsfähigkeit der Motoren sichergestellt. Verbrennungsmotoren zum Einsatz in beispielsweise Personenwagen, Bussen, Lastwagen, Traktoren und anderen landwirtschaftlichen Fahrzeugen, Diesellokomotiven oder Schiffen werden heutzutage in der Regel in spezialisierten Produktionsstätten hergestellt und an die Fahrzeughersteller versandt, die die Motoren in die vorgesehenen Fahrzeuge einbauen. Hierdurch vergeht zwischen dem Zusammenbau der Motoren und ihrem Einlaufen bzw. Prüfen und deren Einbau in die vorgesehenen Fahrzeuge eine bestimmte Zeit. Während dieser Zeit werden die Motoren in der Regel transportiert, wobei sie korrosiven Bedingungen ausgesetzt sein können. Dies gilt insbesondere für einen Seetransport. Dabei muß sichergestellt werden, daß die Motoren in dieser Zwischenzeit nicht durch Korrosion geschädigt werden. Das zum Kühlen der Verbrennungsmotoren während des Einlaufens bzw. Prüfens auf Prüfständen verwendete Kühlmittel, hier als Motoreneinlaufmittel bezeichnet, hat neben der Kühlung während des Einlaufens die zusätzliche Aufgabe, nach dem Einlaufen der Motoren bis zu deren Einbau in die vorgesehenen Fahrzeuge eine Korrosion der Motoren zu verhindern. Allerdings verbleibt das Motoreneinlaufmittel nach dem Einlaufen nicht in den Motoren. Vielmehr wird es

zur Kostenersparnis zumindest weitgehend aus den Motoren abgelassen und zum Einlaufen weiterer Motoren wieder verwendet. Hierbei verbleibt jedoch ein geringer Rest in den Motoren, der die Aufgabe des Korrosionsschutzes während der Lagerung oder dem Transport der Motoren übernehmen muß. Dabei ist an diesen verbliebenen Rest des Motoreneinlaufmittels die Anforderung zu stellen, daß er mit dem nach dem Einbau der Motoren in die vorgesehenen Fahrzeuge eingefüllten Kühlmittel verträglich ist. Beispielsweise dürfen beim Vermischen von Resten des Motoreneinlaufmittels mit dem später eingefüllten Kühlmittel keine Niederschläge auftreten.

Als Motoreneinlaufmittel wurden bisher häufig Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt. Nach deren Ablassen aus den Motoren nach dem Einlaufen verbleibt ein dünner Ölfilm auf den Oberflächen, die mit dem Einlaufmittel in Kontakt gekommen sind. Dieser Ölfilm bringt eine gewisse Korrosionsschutzwirkung mit sich. Derartige Einlaufmittel weisen jedoch mehrere Nachteile auf: Die Entsorgung unbrauchbar gewordener Motoreneinlaufmittel ist wegen des Ölgehalts aufwendig und kostspielig; die Korrosionsschutzwirkung des Ölfilms ist in stark korrosiver Umgebung wie beispielsweise während eines Seetransports unzureichend; die Reste der Öl-in-Wasser-Emulsion in den Motoren sind nicht verträglich mit neuzeitlichen Motorenkühlmitteln, sondern können zu Ausfällungen führen.

Daher besteht ein Bedarf nach einem Motoreneinlaufmittel, das die genannten Nachteile nicht aufweist. Aus Kostengründen strebt man hierbei an, Motoreneinlaufmittel zu verwenden, die einen möglichst hohen Wasseranteil aufweisen. Um nicht unnötige Wassermengen transportieren zu müssen, verteilt man die Motoreneinlaufmittel vorzugsweise in Form von Konzentraten, die am Einsatzort mit Wasser auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnt werden.

Die Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt ein Konzentrat zur Herstellung eines Motoreneinlaufmittels durch Verdünnen mit Wasser, das als Hauptkomponente ein wasserlösliches flüssigalkoholisches Gefrierpunkterniedrigungsmittel und zusätzlich eine wirksame Menge eines oder mehrerer Ammoniumsalze einer oder mehrerer Carbonsäuren einer Gruppe a) enthält, wobei die Carbonsäuren der Gruppe a) 5 bis 18 C-Atomen aufweisen. Beispielsweise kann das Konzentrat als wirksame Menge 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, eines oder mehrerer Ammoniumsalze einer oder mehrerer Carbonsäuren einer Gruppe a) enthalten, wobei die Carbonsäuren der Gruppe a) 5 bis 18 C-Atomen aufweisen.

Dabei wirkt das wasserlösliche flüssige alkoholische Gefrierpunkterniedrigungsmittel als Lösungsmittel für die Ammoniumsalze der Carbonsäuren. Geeignete Ammoniumsalze geeigneter Carbonsäuren weisen einen ausreichend hohen Dampfdruck auf, so daß Anteile hiervon aus den nach dem Ablassen des Einlaufmittels in den Motoren verbliebenen Resten in die Dampfphase übergehen und aus der Dampfphase heraus als Korrosionsschutzmittel wirken. Sie stellen also sogenannte Dampfphasen-Korrosionsinhibitoren dar. Demnach kann angenommen werden, daß die Oberflächen der Motoren, die mit dem Einlaufmittel in Kontakt kommen, auch nach dem weitgehenden Ablassen des Motoreneinlaufmittels durch Kontakt mit einer Dampfphase vor Korrosion geschützt werden, die Ammoniumsalze der Carbonsäuren enthält.

Verbrennungsmotoren können eine Vielfalt unterschiedlicher Metalle wie beispielsweise Kupfer, Messing, Stahl, Gußeisen, Aluminium, Magnesium und deren Legierungen enthalten. Weiterhin sind üblicherweise Lötmetalle wie beispielsweise Lötzinn vorhanden. Ein geeignetes Motoreneinlaufmittel muß sowohl während des Einlaufens der Motoren als auch während der anschließenden Transport- und/oder Lagerphase alle Motorenmaterialien wirksam gegen Korrosion schützen können. Da es unterschiedlicher Korrosionsschutzmittel bedarf, um die

verschiedenen Metalle vor Korrosion zu schützen, enthält das Motoreneinlaufmittel vorzugsweise weitere korrosionsschützende Komponenten. Beispielsweise ist es bevorzugt, daß das Konzentrat für das Motoreneinlaufmittel zusätzlich 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, eines oder mehrerer Triazole enthält. Diese sind insbesondere für den Korrosionsschutz von Buntmetallen wie beispielsweise Kupfer und Messing wichtig.

Beispielsweise kann ein erfindungsgemäßes Konzentrat für ein Motoreneinlaufmittel dadurch gekennzeichnet sein, daß es, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung,

0,005 bis 0,5 Gew.-% Tolyltriazol und/oder

0,005 bis 0,5 Gew.-% Benzotriazol,

0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Ammoniumsalze einer oder mehrerer Carbonsäuren einer Gruppe a) mit 5 bis 18 C-Atomen und

0,005 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Carbonsäuren einer Gruppe b), die ausgewählt sind aus linearen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen ein- oder mehrbasischen Carbonsäuren mit 4 bis 20 C-Atomen,

enthält, wobei der Rest zu 100 Gew.-% aus dem flüssigalkoholischen Gefrierpunkterniedrigungsmittel besteht, das zusätzlich Alkalien, Wasser und/oder weitere Wirkstoffe enthalten kann.

Wenn im Rahmen dieser Erfindung von Carbonsäuren die Rede ist, sind damit generell die Säuren in protolysierter oder nicht protolysierter Form gemeint, d. h. die Säuren können als solche oder als Anionen vorliegen. Das Protolysegleichgewicht der Säuren wird sich je nach dem pH-Wert des Konzentrats bzw. des hieraus durch Verdünnen mit Wasser hergestellten Motoreneinlaufmittels gemäß der Säurekonstanten einstellen. Bei pH-Werten im Bereich zwischen etwa 7,5 und etwa 9, wie sie für die anwendungsfertigen wässrigen Motoreneinlaufmittel üblich sind, werden die eingesetzten Säuren weitgehend in ionischer Form

vorliegen. Demgemäß ist es bevorzugt, im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Säuren der Gruppe b) direkt in Form ihrer wasserlöslichen Salze einzusetzen bzw. die Säuren in den Konzentraten durch Zugabe von Alkalien, beispielsweise von Natriumhydroxid, zumindest weitgehend zu neutralisieren. Die Säuren der Gruppe a) setzt man als Ammoniumsalze ein, wobei man diese vorzugsweise dadurch herstellt, daß man bei der Herstellung des Konzentrats die freien Säuren mit den entsprechenden Aminen neutralisiert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, daß die Carbonsäuren der Gruppe a) die selben sind wie die Carbonsäuren der Gruppe b). Die Erfindung ist dann so zu verstehen, daß das Konzentrat teilweise die Ammoniumsalze dieser Säuren und teilweise andere Salze wie beispielsweise Alkalimetallsalze oder auch einen Überschuß an Carbonsäure enthält. In der Regel wird man jedoch unterschiedliche Carbonsäuren der Gruppe a) und der Gruppe b) einsetzen. Selbstverständlich ist es in dem als klare Lösung vorliegenden Konzentrat sowie dem hieraus durch Verdünnen mit Wasser hergestellten Motoreneinlaufmittel nicht möglich, die Ammoniumionen und ggf. anwesende Alkalimetallionen den jeweiligen Säureanionen zuzuordnen. Die Erfindung ist demnach so zu verstehen, daß die Lösungen solche Mengen an Anionen von Carbonsäuren der Gruppe a) und solche Mengen von Ammoniumkationen enthalten, daß diese rechnerisch zu den genannten Anteilen an Ammoniumsalzen zusammengefügt werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Konzentrat frei von Nitrit, Phosphat, Borat (insbesondere Borax) und Silicat. Hierdurch wird seine Verträglichkeit mit später einzufüllenden Motorenkühlmitteln verbessert, die heutzutage ebenfalls möglichst weitgehend frei sind von diesen Komponenten.

Die Carbonsäuren der Gruppe a) wählt man vorzugsweise aus aus Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen. Die können geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise wählt man als Carbonsäuren der Gruppe a)

Monocarbonsäuren. Insbesondere ist es bevorzugt, die Carbonsäuren der Gruppe a) auszuwählen aus n-Hexansäure, n-Heptansäure, n-Octansäure, n-Nonansäure, 2-Ethylhexansäure, 2,2-Dimethyloctansäure und 3,5,5-Trimethylhexansäure (= Isononansäure). Dabei ist 2-Ethylhexansäure besonders bevorzugt.

Die Ammoniumionen, die zusammen mit den Carbonsäuren der Gruppe a) zumindest rechnerisch zu Ammoniumsalzen zusammengesetzt werden können, können ausgewählt sein aus Ammoniumsalzen folgender Kationen: NH₄⁺, Mono-, Di- oder Trialkylammoniumkationen sowie aus Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumkationen. Wegen einer möglichen Geruchsbelästigung sind dabei die unsubstituierten Ammoniumionen weniger bevorzugt. Die Mono-, Di- oder Trialkylammoniumkationen können insbesondere ausgewählt sein aus Ammoniumkationen, die jeweils 1 bis 3 Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppen tragen. Wegen ihrer besonders guten Korrosionsschutzwirkung sind Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumkationen besonders bevorzugt, insbesondere die Kationen von Ethanolaminen. Insbesondere ist es bevorzugt, als Ammoniumkationen das Triethanolammoniumkation vorzusehen.

Die zusätzlich zu den Ammoniumsalzen von Carbonsäuren der Gruppe a) vorzugsweise mit zu verwendenden Carbonsäuren der Gruppe b) (bzw. deren Salze) sind ausgewählt aus linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen ein- oder mehrbasischen Carbonsäuren mit 4 bis 20 C-Atomen. Dabei gilt die Untergrenze der Kohlenstoffzahl, 4 C-Atome, für aliphatische Carbonsäuren. Aromatische Carbonsäuren müssen mindestens 7 C-Atome enthalten. Beispielsweise können diese Säuren der Gruppe b) ausgewählt sein aus Sebacinsäure, Caprylsäure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Benzoesäure, Zimtsäure und Gluconsäure. Dabei kann es günstig sein, ein Gemisch von 2 oder mehreren Carbonsäuren der Gruppe b) einzusetzen. Insbesondere kann es vorteilhaft sein, Mono- und Dicarbonsäuren der Gruppe b) im Gemisch zu verwenden.

Vorzugsweise enthält das erfundungsgemäße Konzentrat mehr als 1 und insbesondere mehr als 3 Gew.-% eines oder mehrerer Ammoniumsalze einer oder mehrerer Carbonsäuren der Gruppe a), jedoch vorzugsweise nicht mehr als 13 Gew.-% derartiger Salze. Vorzugsweise enthält das Konzentrat jeweils mindestens 0,01 Gew.-% Benzotriazol und/oder Tolyltriazol, jedoch vorzugsweise nicht mehr als jeweils 0,1 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als jeweils 0,05 Gew.-%. Die fakultativ mit zu verwendenden Carbonsäuren der Gruppe b) setzt man vorzugsweise in solchen Mengen ein, daß sie nicht weniger als etwa 0,05 Gew.-%, jedoch vorzugsweise nicht mehr als etwa 9 Gew.-% des Konzentrats ausmachen.

Als weiterer Wirkstoff, der die Korrosionsschutzwirkung während des Einlaufens insbesondere auf Buntmetallen verstärkt, kann Mercaptobenzthiazol zusätzlich vorgesehen werden. Vorzugsweise wird dieser weitere Wirkstoff dem Konzentrat in Mengen von 0,002 bis 0,05 Gew.-% zugesetzt. Die Wirkung des Mercaptobenzthiazols kann durch die zusätzliche Mitverwendung von Carboxymethylcellulose weiter gesteigert werden. Daher ist es bevorzugt, daß das erfundungsgemäße Konzentrat als weiteren Wirkstoff zusätzlich Carboxymethylcellulose enthält, vorzugsweise in Mengen von etwa 0,002 bis 0,5 Gew.-%.

Das wasserlösliche flüssigalkoholische Gefrierpunktserniedrigungsmittel wählt man vorzugsweise aus aus Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol und/oder aus den Monomethyl-, Monoethyl-, Monopropyl- und Monobutylether der genannten Glykole. Besonders bevorzugt sind Monoethylenglykol und/oder Propylenglykol. Vorzugsweise enthält das Konzentrat des Motoreneinlaufmittels das wasserlösliche flüssigalkoholische Gefrierpunktserniedrigungsmittel in einer Menge, bezogen die Gesamtmischung, von mindestens 40 Gew.-%. Aufgrund der Mindestmengen der als Korrosionsschutzsystem vorzugsweise eingesetzten Komponenten ergibt sich die

bevorzugte Obergrenze des Anteils an flüssigalkoholischem Gefrierpunktserniedrigungsmittel in der Gesamtmischung zu 99,49 Gew.-%.

Bisher wurde ein erfindungsgemäßes Konzentrat für ein Motoreneinlaufmittel beschrieben, aus dem man vor Ort durch Verdünnen mit Wasser das anwendungsfertige Motoreneinlaufmittel herstellt. In einem weiteren Aspekt umfaßt die Erfindung ein anwendungsfertiges wäßriges Motoreneinlaufmittel sowie dessen Verwendung zum Einlaufen von Verbrennungsmotoren, das dadurch erhältlich ist, daß man etwa 5 bis etwa 80 Volumenteile des vorstehend beschriebenen Konzentrats mit etwa 95 bis etwa 20 Volumenteilen Wasser vermischt. Selbstverständlich könnte eine derartige Mischung durch Auflösen der entsprechenden Komponenten in Wasser direkt vor Ort hergestellt werden. Wegen des hiermit verbundenen Aufwands ist dieses Verfahren jedoch weniger bevorzugt. Vielmehr ist es vorzuziehen, zentral ein Konzentrat für ein derartiges wäßriges Motoreneinlaufmittel herzustellen und an die verschiedenen Verbraucher auszuliefern, die es vor Ort mit der jeweils erforderlichen Wassermenge verdünnen.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen wäßrigen Motoreneinlaufmittels beim Einlaufen von Verbrennungsmotoren hat den Vorteil, daß die Motoren nicht nur während des Einlaufens gekühlt und vor Korrosion geschützt werden, sondern daß der Korrosionsschutz auch nach dem weitgehenden Ablassen des Motoreneinlaufmittels noch über einen Zeitraum von mehreren Wochen, beispielsweise bis zu 12 Wochen, anhält. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Motoreneinlaufmittel gut mit modernen Kühlflüssigkeiten verträglich, so daß keine Niederschläge auftreten, wenn die Reste des Motoreneinlaufmittels beim Befüllen der Motoren mit dem späteren Kühlmittel vermischt werden.

Ausführungsbeispiele

Der Langzeit-Korrosionsschutz von typischen Motorenmaterialien in dem wäßrigen Motoreneinlaufmittel und in der Dampfphase darüber wurde folgendermaßen überprüft:

Man stellte erfundungsgemäße Konzentrate sowie Vergleichskonzentrate gemäß Tabelle 1 her. Dabei wurde als flüssigalkoholisches Gefrierpunkterniedrigungsmittel Monoethylenglykol vorgelegt und die andren Komponenten wurden in der angegebenen Reihenfolge hierin gelöst. Für die Anwendungsprüfung wurden für Beispiel 1 10 Volumenteile des Konzentrats mit 90 Volumenteilen Wasser vermischt, für das Beispiel 2 wurden 40 Volumenteile Konzentrat mit 60 Volumenteilen Wasser verdünnt. Das Wasser hatte jeweils eine Zusammensetzung gemäß ASTM-D 1384. Bei den Vergleichskonzentraten wurden bei Vergleich 1 10 Volumenteile Konzentrat mit 90 Volumenteilen Wasser, bei Vergleich 2 und 3 40 Volumenteile Konzentrat mit 60 Volumenteilen Wasser gemäß ASTM-D 1384 versetzt. Als Prüfkörper wurden Bleche verschiedener Metalle gemäß ASTM-D 1384 vorbereitet und elektrisch leitend zu einer Kette verbunden. Die Bleche dieser „ASTM-Kette“ wurden zunächst für 15 Minuten ganz in das jeweilige wäßrige Motoreneinlaufmittel getaucht. Dann wurden sie so weit aus der wäßrigen Mischung herausgezogen, daß die jeweils untere Hälfte in der Wasserphase verblieb während die jeweils obere Hälfte sich im Dampfraum befand. Diese Anordnung wurde über den gesamten Prüfzeitraum in ein geschlossenes Behältnis gestellt. Der Prüfzeitraum betrug 12 Wochen, wobei die Prüfanordnung jeweils für 8 Stunden bei 30 °C und danach jeweils für 8 Stunden bei Raumtemperatur im ständigen Wechsel gehalten wurde. Die Korrosion in der Wasserphase und in der Dampfphase wurde nach 12 Wochen visuell beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Ergebnisse der Korrosionsprüfung zeigen, daß die erfundungsgemäßen Motoreneinlaufmittel insbesondere bei den wichtigen Materialien Stahl und

Grauguß einen wesentlich besseren Korrosionsschutz in der Dampfphase brachten als die Mittel gemäß den Vergleichsbeispielen.

Tabelle 1

Zusammensetzung des Motorenreinlaufmittels (in Gew.-%) (Konzentrat)

Der Rest zu 100 Gew.-% ist jeweils Monoethylenglycol.

| Rohstoff | Beisp.1 | Beisp.2 | Vergl.1 | Vergl.2 | Vergl.3 |
|---------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Benzotriazol | 0,03 | 0,01 | - | 0,15 | 0,03 |
| Tolyltriazol | 0,03 | 0,01 | 0,4 | - | 0,03 |
| Triethanolaminsalz der 2- | | | | | |
| Ethylhexansäure | 12,0 | 4,5 | - | - | - |
| 2-Ethylhexansäure | 1,0 | 0,5 | 6,5 | 2,5 | 1,0 |
| Sebacinsäure | 3,0 | 1,0 | 1,5 | 1,0 | 3,0 |
| NaOH | so daß der pH größer 7,5 | | | | |

Tabelle 2**Korrosionstestauswertung**

| Metalle | Beisp.1 | | Beisp.2 | | Vergl.1 | | Vergl.2 | | Vergl.3 | |
|----------------|---------|---|---------|---|---------|---|---------|---|---------|---|
| | L | D | L | D | L | D | L | D | L | D |
| Kupfer | G | G | G | G | X | G | G | X | G | X |
| Lot | G | G | G | G | G | G | G | G | G | G |
| Messing | G | G | G | G | G | X | G | X | G | X |
| Stahl | G | G | G | G | G | R | X | R | G | X |
| Grauguß | G | G | G | G | G | R | G | S | G | X |
| Alumi- nium | X | G | X | G | X | X | X | X | X | X |

L – Blech in Lösung

D – Blech in Dampfphase

G - Keine Korrosionserscheinungen, kein Anlaufen des Bleches, Blech hell

X- Keine Korrosoinerscheinungen, Blech wenig gedunkelt oder fleckig

R - Deutlicher Korrosions- bzw. Rostansatz

S - Deutlicher Korrosions- bzw. Rostansatz, Blech stark gedunkelt

Patentansprüche

1. Konzentrat zur Herstellung eines Motoreneinlaufmittels durch Verdünnen mit Wasser, das als Hauptkomponente ein wasserlösliches flüssigalkoholisches Gefrierpunkterniedrigungsmittel und zusätzlich eine wirksame Menge eines oder mehrerer Ammoniumsalze einer oder mehrerer Carbonsäuren einer Gruppe a) enthält, wobei die Carbonsäuren der Gruppe a) 5 bis 18 C-Atomen aufweisen.
2. Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eines oder mehrerer Triazole enthält.
3. Konzentrat nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, 0,005 bis 0,5 Gew.-% Tolyltriazol und/oder 0,005 bis 0,5 Gew.-% Benzotriazol, 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Ammoniumsalze einer oder mehrerer Carbonsäuren einer Gruppe a) mit 5 bis 18 C-Atomen und 0,005 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Carbonsäuren einer Gruppe b), die ausgewählt sind aus linearen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen ein- oder mehrbasichen Carbonsäuren mit 4 bis 20 C-Atomen, enthält, wobei der Rest zu 100 Gew.-% aus dem flüssigalkoholischen Gefrierpunkterniedrigungsmittel besteht, das zusätzlich Alkalien, Wasser und/oder weitere Wirkstoffe enthalten kann.
4. Konzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es frei ist von Nitrit, Phosphat, Borat und Silicat.

5. Konzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren der Gruppe a) ausgewählt sind aus Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen.
6. Konzentrat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren der Gruppe a) ausgewählt sind aus n-Hexansäure, n-Heptansäure, n-Octansäure, n-Nonansäure, 2-Ethylhexansäure, 2,2-Dimethyloctansäure und 3,5,5-Trimethylhexansäure.
7. Konzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ammoniumsalze der Carbonsäuren der Gruppe a) ausgewählt sind aus Ammoniumsalzen mit den Kationen: NH₄⁺, Mono-, Di- oder Trialkylammoniumkationen sowie Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumkationen.
8. Konzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren der Gruppe b) ausgewählt sind aus Sebacinsäure, Caprylsäure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Benzoesäure, Zimtsäure und Gluconsäure.
9. Konzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Wirkstoff zusätzlich Mercaptobenzthiazol enthält.

10. Konzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche flüssigalkoholische Gefrierpunktserniedrigungsmittel ausgewählt ist aus Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol und/oder aus den Monomethyl-, Monoethyl-, Monopropyl- und Monobutylether der genannten Glykole.

11. Konzentrat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es das wasserlösliche flüssigalkoholische Gefrierpunktserniedrigungsmittel in einer Menge, bezogen auf die Gesamtmasse, von 40 bis 99,49 Gew.-% enthält.

12. Wäßriges Motoreneinlaufmittel, dadurch erhältlich, daß man 5 bis 80 Volumeneile der Konzentrats nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 mit 95 bis 20 Volumeneilen Wasser vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|------------------------------|
| International Application No |
| PCT/EP 99/07221 |

| |
|-------------------------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER |
| IPC 7 C23F11/14 C23F11/10 C09K5/20 |

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | DE 196 25 692 A (BASF AG) 2 January 1998 (1998-01-02) page 3, line 19 -page 4, line 8; claims 1,5,6,11,12 --- | 1-8, 10-12 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) -& JP 08 269751 A (NIPPON CHEM KOGYO KK), 15 October 1996 (1996-10-15) abstract --- | 1-8,10, 11 |
| X | EP 0 739 966 A (BP CHEMICALS SNC ;BP CHEM INT LTD (GB)) 30 October 1996 (1996-10-30) page 2, line 56 -page 3. line 11; claims 1-3,13 page 6, line 15-54 --- | 1-3,5-12 -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the international filing date

'L' document which may throw doubt on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another otherwise (other special reason is specified)

'D' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"E" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention can be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

13 January 2000

20/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office P B 5018 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2050
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/07221

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document with indication where appropriate of the relevant passages | Relevant to claim No |
|----------|--|----------------------|
| X | US 4 647 392 A (MAES JEAN P ET AL) 3 March 1987 (1987-03-03) column 3, line 53 -column 4, line 53; claims 14-21,26,27 ---- | 1-8, 10-12 |
| X | EP 0 564 721 A (TEXACO SERVICES EUROP LTD) 13 October 1993 (1993-10-13) page 3, line 25 -page 4, line 14; claims 1-4,11 ---- | 1-3,5-8, 10-12 |
| X | US 5 741 436 A (GERSHUN ALEKSEI V ET AL) 21 April 1998 (1998-04-21) column 3, line 35-62; claims 1,3,5,7,10 ---- | 1,2,4-7, 9-11 |
| X | DE 34 16 857 A (BASF AG) 14 November 1985 (1985-11-14) page 14, line 10-20 ---- | 1,2,5,7, 9-11 |
| X | EP 0 112 756 A (BP CHIMIE SA) 4 July 1984 (1984-07-04) example 4 ---- | 1,2,5,7, 10-12 |
| X | EP 0 060 224 A (CIBA GEIGY AG) 15 September 1982 (1982-09-15) claims 1,5,8; example 8 ---- | 1,4,7, 10-12 |
| X | EP 0 557 761 A (BASF AG) 1 September 1993 (1993-09-01) page 2, line 9-40; claim 1 ---- | 1,2 |
| A | US 4 719 084 A (SCHMID KARL H ET AL) 12 January 1988 (1988-01-12) claim 1 ---- | 1,7 |
| A | US 4 456 650 A (MELOTIK DONALD J ET AL) 26 June 1984 (1984-06-26) column 2, line 57-63; claims 1-5 ---- | 1,7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| | |
|----------------------|----------------------|
| Int'l Application No | Final Application No |
| PCT/EP 99/07221 | |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|---|--|--|
| DE 19625692 A | 02-01-1998 | BR 9703756 A CA 2208731 A CN 1172144 A EP 0816467 A JP 10067982 A | | 10-11-1998 27-12-1997 04-02-1998 07-01-1998 10-03-1998 |
| JP 08269751 A | 15-10-1996 | NONE | | |
| EP 0739966 A | 30-10-1996 | FR 2733510 A NO 961651 A | | 31-10-1996 29-10-1996 |
| US 4647392 A | 03-03-1987 | CA 1258162 A EP 0229440 A JP 5073159 B JP 62158778 A | | 08-08-1989 22-07-1987 13-10-1993 14-07-1987 |
| EP 0564721 A | 13-10-1993 | CA 2093411 A DE 69220209 D DE 69220209 T ES 2103888 T JP 7278855 A US 5366651 A | | 07-10-1993 10-07-1997 02-10-1997 01-10-1997 24-10-1995 22-11-1994 |
| US 5741436 A | 21-04-1998 | AU 703894 B AU 1022197 A CA 2238174 A CN 1203622 A EP 0865474 A JP 11501355 T WO 9720901 A | | 01-04-1999 27-06-1997 12-06-1997 30-12-1998 23-09-1998 02-02-1999 12-06-1997 |
| DE 3416857 A | 14-11-1985 | NONE | | |
| EP 0112756 A | 04-07-1984 | FR 2538406 A AT 17863 T CA 1242873 A DK 595983 A,B, ES 528394 A IE 56489 B NO 834756 A,B, PT 77888 A,B US 4869841 A | | 29-06-1984 15-02-1986 11-10-1988 28-06-1984 01-01-1985 14-08-1991 28-06-1984 01-01-1984 26-09-1989 |
| EP 0060224 A | 15-09-1982 | JP 57161071 A | | 04-10-1982 |
| EP 0557761 A | 01-09-1993 | DE 4204809 A AT 125286 T DE 59300355 D JP 5339562 A US 5454967 A | | 19-08-1993 15-08-1995 24-08-1995 21-12-1993 03-10-1995 |
| US 4719084 A | 12-01-1988 | DE 3609401 A AT 57716 T AU 586915 B AU 7040387 A CA 1275167 A EP 0237959 A JP 62235487 A | | 24-09-1987 15-11-1990 27-07-1989 24-09-1987 16-10-1990 23-09-1987 15-10-1987 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte
onal Application No
PCT/EP 99/07221

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| US 4719084 A | | TR | 22976 A | 29-12-1988 |
| US 4456650 A | 26-06-1984 | CA US | 1202533 A 4539233 A | 01-04-1986 03-09-1985 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Altenzeichen
PCT/EP 99/07221

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23F11/14 C23F11/10 C09K5/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Rechercheierter Mindestpräzisstoff (Klassifizierungssystem und Klassifikationszeichen) :
IPK 7 C23F C09K

Rechercheiert aber nicht zum Mindestpräzisstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr |
|-----------|--|-------------------|
| X | DE 196 25 692 A (BASF AG) 2. Januar 1996 (1998-01-02) Seite 3, Zeile 19 -Seite 4, Zeile 8; Ansprüche 1,5,6,11,12 --- | 1-8, 10-12 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28. Februar 1997 (1997-02-28) -& JP 08 269751 A (NIPPON CHEM KOGYO KK), 15. Oktober 1996 (1996-10-15) Zusammenfassung --- | 1-8,10, 11 |
| X | EP 0 739 966 A (BP CHEMICALS SNC ;BP CHEM INT LTD (GB)) 30. Oktober 1996 (1996-10-30) Seite 2, Zeile 56 -Seite 3, Zeile 11; Ansprüche 1-3,13 Seite 6, Zeile 15-54 ---- | 1-3,5-12 |
| | ---- | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die als allgemein Standard der Technik definiert, aber nicht als besonderes bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die eine vorlängige Prüfungsergebnisse zweckmäßig erachtet zu lassen, oder durch die die Veröffentlichungsdatum einer anderen im Rechercheverfahren genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie andere Veröffentlichungen)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine einzelne (Offenbarung einer Benutzung, eine Auslieferung oder andere Maßnahmen) bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum aber nach dem bezeichneten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugundeliegenden Prinzips oder der ihr zugundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf artillerischer Tägigkeit beruhend betrachtet werden, weil sie unvollständig ist, oder sie ist in einem anderen Veröffentlichungen, der die Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Y" Veröffentlichung, die die Mitglieder derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationale Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

13. Januar 2000

20/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P. B. 58/8 Patentanlagen 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-3040, Tx: 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 349-3076

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| | |
|-----------------|----------------------|
| Intell. | Offenes Aktenzeichen |
| PCT/EP 99/07221 | |

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der im Befehlskommunikanten Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| X | US 4 647 392 A (MAES JEAN P ET AL) 3. März 1987 (1987-03-03) Spalte 3, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 53; Ansprüche 14-21,26,27 --- | 1-8, 10-12 |
| X | EP 0 564 721 A (TEXACO SERVICES EUROP LTD) 13. Oktober 1993 (1993-10-13) Seite 3, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 14; Ansprüche 1-4,11 --- | 1-3,5-8, 10-12 |
| X | US 5 741 436 A (GERSHUN ALEKSEI V ET AL) 21. April 1998 (1998-04-21) Spalte 3, Zeile 35-62; Ansprüche 1,3,5,7,10 --- | 1,2,4-7, 9-11 |
| X | DE 34 16 857 A (BASF AG) 14. November 1985 (1985-11-14) Seite 14, Zeile 10-20 --- | 1,2,5,7, 9-11 |
| X | EP 0 112 756 A (BP CHIMIE SA) 4. Juli 1984 (1984-07-04) Beispiel 4 --- | 1,2,5,7, 10-12 |
| X | EP 0 060 224 A (CIBA GEIGY AG) 15. September 1982 (1982-09-15) Ansprüche 1,5,8; Beispiel 8 --- | 1,4,7, 10-12 |
| X | EP 0 557 761 A (BASF AG) 1. September 1993 (1993-09-01) Seite 2, Zeile 9-40; Anspruch 1 --- | 1,2 |
| A | US 4 719 084 A (SCHMID KARL H ET AL) 12. Januar 1988 (1988-01-12) Anspruch 1 --- | 1,7 |
| A | US 4 456 650 A (MELOTIK DONALD J ET AL) 26. Juni 1984 (1984-06-26) Spalte 2, Zeile 57-63; Ansprüche 1-5 --- | 1,7 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Interne Aktenzeichen
PCT/EP 99/07221

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|--------------------------------|-------------|----------------------------|
| DE 19625692 | A | 02-01-1998 | BR | 9703756 A | 10-11-1998 |
| | | | CA | 2208731 A | 27-12-1997 |
| | | | CN | 1172144 A | 04-02-1998 |
| | | | EP | 0816467 A | 07-01-1998 |
| | | | JP | 10067982 A | 10-03-1998 |
| JP 08269751 | A | 15-10-1996 | KEINE | | |
| EP 0739966 | A | 30-10-1996 | FR | 2733510 A | 31-10-1996 |
| | | | NO | 961651 A | 29-10-1996 |
| US 4647392 | A | 03-03-1987 | CA | 1258162 A | 08-08-1989 |
| | | | EP | 0229440 A | 22-07-1987 |
| | | | JP | 5073159 B | 13-10-1993 |
| | | | JP | 62158778 A | 14-07-1987 |
| EP 0564721 | A | 13-10-1993 | CA | 2093411 A | 07-10-1993 |
| | | | DE | 69220209 D | 10-07-1997 |
| | | | DE | 69220209 T | 02-10-1997 |
| | | | ES | 2103888 T | 01-10-1997 |
| | | | JP | 7278855 A | 24-10-1995 |
| | | | US | 5366651 A | 22-11-1994 |
| US 5741436 | A | 21-04-1998 | AU | 703894 B | 01-04-1999 |
| | | | AU | 1022197 A | 27-06-1997 |
| | | | CA | 2238174 A | 12-06-1997 |
| | | | CN | 1203622 A | 30-12-1998 |
| | | | EP | 0865474 A | 23-09-1998 |
| | | | JP | 11501355 T | 02-02-1999 |
| | | | WO | 9720901 A | 12-06-1997 |
| DE 3416857 | A | 14-11-1985 | KEINE | | |
| EP 0112756 | A | 04-07-1984 | FR | 2538406 A | 29-06-1984 |
| | | | AT | 17863 T | 15-02-1986 |
| | | | CA | 1242873 A | 11-10-1988 |
| | | | DK | 595983 A,B, | 28-06-1984 |
| | | | ES | 528394 A | 01-01-1985 |
| | | | IE | 56489 B | 14-08-1991 |
| | | | NO | 834756 A,B, | 28-06-1984 |
| | | | PT | 77888 A,B | 01-01-1984 |
| | | | US | 4869841 A | 26-09-1989 |
| EP 0060224 | A | 15-09-1982 | JP | 57161071 A | 04-10-1982 |
| EP 0557761 | A | 01-09-1993 | DE | 4204809 A | 19-08-1993 |
| | | | AT | 125286 T | 15-08-1995 |
| | | | DE | 59300355 D | 24-08-1995 |
| | | | JP | 5339562 A | 21-12-1993 |
| | | | US | 5454967 A | 03-10-1995 |
| US 4719084 | A | 12-01-1988 | DE | 3609401 A | 24-09-1987 |
| | | | AT | 57716 T | 15-11-1990 |
| | | | AU | 586915 B | 27-07-1989 |
| | | | AU | 7040387 A | 24-09-1987 |
| | | | CA | 1275167 A | 16-10-1990 |
| | | | EP | 0237959 A | 23-09-1987 |
| | | | JP | 62235487 A | 15-10-1987 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07221

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglieder) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|-------------------------------|-----------|----------------------------|
| US 4719084 A | | TR | 22976 A | 29-12-1988 |
| US 4456650 A | 26-06-1984 | CA | 1202533 A | 01-04-1986 |
| | | US | 4539233 A | 03-09-1985 |